

A MONSIEUR L'AMIRAL BARON DE FREYCINET,

PRÉFET MARITIME A ROCHEFORT.

Profond Respect et Reconnaissance sans bornes.

L. SABOURAUD.



ESSAI

TRADUCTION DE L'ALLEMAND A L'ESPAGNOL

SUR

L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS,

PAR LUCIEN-PIERRE SABOURAUD,

DE JONZAC, DÉPARTEMENT DE LA CHARENTE-INFÉRIEURE,

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE DE LA MARINE, BACHELIER DE LA FACULTÉ DES LETTRES DE PARIS,
MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'AGRICULTURE, SCIENCES ET BELLES-LETTRES DE ROCHEFORT,

le 27 juin 1839.



PARIS,

POUSSIELGUE, IMPRIMEUR DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE,

RUE DU CROISSANT-MONTMARTRE, 12.

—
1839.

PROFESSEURS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE.

MM. DUMÉRIL.

RICHARD.

ÉCOLE SPÉCIALE DE PHARMACIE.

ADMINISTRATEURS.

MM. BOUILLON-LAGRANGE, Directeur.

PELLETIER, Directeur adjoint.

ROBIQUET, Trésorier.

PROFESSEURS.

MM. BUSSY.	}	Chimie.
GAULTIER DE CLAUBRY.		
LECANU.	}	Pharmacie.
CHEVALLIER.		
GUIBOUT.	}	Histoire Naturelle.
GUILBERT.		
GUYART.	}	Botanique.
CLARION.		
CAVENTOU.	}	Toxicologie.
SOUBEIRAN.		
		Physique.

NOTA. L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats.

ESSAI

SUR

L'ACIDE CYANHYDRIQUE.

HISTORIQUE. — La découverte de l'acide cyanhydrique appartient au célèbre Schèele. A la vérité Macquer avait reconnu avant lui que ce qu'on appelait alors matière colorante du bleu de Prusse pouvait former un sel neutre avec la potasse, mais il avait cru que cette matière était du phlogistique ; d'autres chimistes et surtout Bergman avaient également soupçonné la présence d'un acide dans le *fer et l'alcali phlogistique*. Schèele, dans deux mémoires qu'il publia en 1782 et 1783 dans les Transactions de Stockholm, mit l'existence et la nature de cet acide hors de doute, en sorte que c'est à lui seul que revient véritablement l'honneur de cette découverte. Il obtint l'acide cyanhydrique non seulement des sels qui le contiennent, mais il démontra en outre qu'on pouvait le former directement sans l'intermède des substances animales, en calcinant du charbon pulvérisé avec de la potasse et ajoutant ensuite de l'hydrochlorate d'ammoniaque. Cependant il ne put jamais parvenir à l'obtenir concentré ; aussi celui que l'on prépare d'après son procédé est-il toujours uni à une grande quantité d'eau, et c'est M. Gay-Lussac qui, le premier, le prépara pur et anhydre. C'est aussi ce savant qui en 1815 découvrit son radical, auquel il donna le nom de cyanogène, d'où l'on forma celui d'acide hydrocyanique des mots grecs *ὑανω*, *Χύανω*, *υδρ*, pour remplacer le mot d'acide prussique qu'il portait depuis long-temps ; enfin pour se conformer à la règle qui place le principe électro-négatif le premier, il a été nommé dans ces derniers temps acide cyanhydrique.

Depuis les travaux de Schèele cet acide est devenu l'objet des recherches d'un grand nombre de savants tant sous le rapport chimique et toxicologique que sous celui de son action sur les êtres organisés vivants, et les noms qu'on doit particulièrement citer sont ceux de MM. Gay-Lussac, Porret, Vauquelin, Robiquet, Pelouze, Chevallier, Orfila, Coullon, Magendie, Lassaigue, etc.

ÉTAT NATUREL. — L'acide cyanhydrique n'est pas seulement

un produit de l'art, il existe naturellement dans les écorces du mérisier, les feuilles du laurier cerise, les amandes amères, les fleurs de pêcher. M. Chevallier croit l'avoir reconnu dans les fleurs du sureau.

Lorsqu'on traite les huiles des semences amères où l'eau distillée de laurier cerise par la potasse caustique, il se forme un cyanhydrate de potasse; avant l'addition de cette base le sulfate de fer n'y démontre pas la présence de l'acide cyanhydrique; MM. Robiquet et Boutron-Charlard pensent qu'il n'existe pas tout formé dans les plantes, et qu'il y prend naissance sous l'influence de l'eau. M. Raspail regarde l'odeur que ces plantes exhalent comme une réfutation suffisante de l'opinion de ces deux chimistes. Pour nous, nous serions porté à admettre l'existence de cet acide tout formé dans les végétaux, en reconnaissant toutefois que l'odeur, bien que caractéristique, n'est pas toujours un indice suffisant, car on trouve plusieurs corps dissemblables qui présentent des odeurs complètement analogues; l'arsenic, le phosphore, l'ail, etc., en sont des preuves évidentes. La propriété délétère bien constatée de l'eau de laurier cerise, de l'huile d'amandes amères, etc., ne nous paraîtrait pas non plus de nature à trancher la question; mais la réunion de ces deux caractères rend, à notre avis, très probables les expériences rapportées par Schrader, et au moyen desquelles il aurait retiré 8,5 o/o d'acide cyanhydrique anhydre d'une huile d'amandes amères qui avait déjà vieilli, et 10,75 d'une huile récemment préparée. Göppert prétend en avoir obtenu 14,33. Enfin Berzélius dit (t. v, p. 428) que l'eau qui passe quand on distille l'huile forme dans la dissolution de nitrate argentique un précipité de cyanure argentique, et convertit l'oxyde mercurique en cyanure; dans les sels ferriques elle fait naître un précipité rougeâtre qui devient d'abord vert à l'air, puis bleu, absolument comme le précipité produit par l'acide hydrocyanique.

Stange assure avoir obtenu, par l'agitation de l'huile avec de l'eau de baryte, et la distillation, une huile volatile qui, quoique douée de l'odeur et de la saveur des amandes amères, n'exerçait aucune action sur les animaux auxquels il l'avait donnée à haute dose, et ne contenait pas une trace d'acide cyanhydrique. Cette expérience est en contradiction manifeste avec les faits avancés par Vogel, que l'huile d'amandes amères séparée de l'acide hydrocyanique qu'elle contient est encore très vénéneuse, et qu'elle possède l'odeur et la saveur qui la caractérisent.

On prétend encore que l'acide prussique se développe quelquefois accidentellement chez l'homme et chez les animaux vivants, et qu'alors il est presque toujours combiné au fer et à l'état de sel. Ce fait n'a jamais été constaté qu'une seule fois par l'analyse. M. Majou, professeur de chimie à Gênes, a reconnu pour du bleu de Prusse un

sédiment déposé par les urines d'un jeune hydropique qui prenait de l'éthiops martial. Brugnatelli rapporte dans les tableaux du règne animal de John, le cas d'un autre hydropique dont les urines contenaient de l'acide hydrocyanique libre, et le docteur Sérian celui d'un malade dont la transpiration exhalait une odeur d'amandes amères; enfin la société de Chimie médicale a reçu le 4 septembre 1837 une lettre de M. Dranty par laquelle il annonce qu'il a trouvé cet acide ainsi que du cyanure de potassium dans l'urine d'un lapin; à la vérité la société s'est contentée de signaler simplement le fait au procès-verbal, parceque les expériences faites par M. Dranty ne lui ont pas paru assez concluantes pour admettre un fait aussi extraordinaire.

On a encore remarqué que le sang, le lait, la sueur, les urines, la suppuration, les excréments, acquéraient sous l'influence de certaines causes morbides une couleur comparable à celle du bleu de Prusse. Parmi les nombreuses observations des auteurs nous citerons seulement deux cas, l'un observé par Fourcroy, l'autre par M. Coullon : le premier est celui d'un mélancolique qui rendait par les paupières, les narines et les oreilles un sang qui teignait son linge en très beau bleu. L'action de l'air faisait successivement passer cette couleur au vert, puis au jaune rouille. Les acides ne la changeaient point, les alcalis la faisaient disparaître. Fourcroy soupçonna que cette couleur était due au prussiate de fer. Le deuxième est celui d'une jeune demoiselle de constitution lymphatique dont les règles offrirent pendant cinq ou six mois le même caractère.

Sans adopter ici certaines hypothèses telles que celles de M. Grassi, qui va jusqu'à attribuer à un développement spontané de prussiate de fer la coloration bleue qui caractérise la cyanose, et celle de M. Levicaire, professeur à Toulon, la coloration qui se manifeste dans le choléra-morbus, nous regardons comme très possible la formation de ce composé au sein de l'économie, puisque nous en trouvons tous les éléments. Ainsi le sang contient du fer en assez grande quantité, le carbone, l'azote et l'hydrogène sont parties constitutives des matières animales; pourquoi ne se rencontrerait-il pas des circonstances capables d'en opérer la combinaison? Ne savons-nous pas d'ailleurs que l'acide cyanhydrique se forme journellement sous l'influence des seules forces chimiques, quand les matières azotées viennent à subir quelques changements dans leurs proportions? toutes les fois par exemple qu'on distille des substances qui contiennent de l'azote, ils'en produit une certaine quantité. Au mois de septembre 1837 M. le docteur Krauss de Dusseldorf a adressé un travail à l'académie sur les eaux-de-vie de pommes de terre, duquel il résulte que l'acide cyanhydrique s'est formé pendant la rectification de ces eaux-de-vie. Cet acide en a été extrait par un distillateur de la Prusse rhénane;

Il était mêlé à de la solanine : la présence de ces deux produits dans l'alcool de pommes de terre suffit pour expliquer les accidents fâcheux qui résultent quelquefois de son emploi.

Préparation.

Il existe un grand nombre de procédés à l'aide desquels on peut obtenir l'acide cyanhydrique, mais il n'y en a véritablement que quatre qui soient usités, et ce sont ces quatre procédés que nous allons décrire.

Premier procédé. Le premier procédé qui ait été publié est dû à Schéele : pour l'exécuter on prend deux parties de bleu de Prusse et une partie d'oxide rouge de mercure, on réduit ces substances en poudre très fine. Berzélius conseille d'arroser le bleu de Prusse avec un peu d'alcool pour le pulvériser plus facilement; sans cette précaution, dit-il, il se granule pendant l'opération. On fait bouillir le mélange pendant une demi-heure dans six parties d'eau distillée, en ayant soin de le remuer sans cesse pendant l'ébullition; on laisse déposer, on décante, on verse le précipité sur un filtre, on le laisse égoutter, puis on le lave avec deux parties d'eau bouillante.

On réunit toutes les liqueurs dans un matras et on y ajoute une partie et demie de limaille de fer et deux tiers de partie d'acide sulfurique à 66°, on remue le mélange et on laisse réagir en entourant le vase d'un linge mouillé, ou mieux en le plongeant dans l'eau très froide, ou même en l'entourant de glace jusqu'à ce que le mercure se sépare; on décante la liqueur et on la distille au bain de sable jusqu'à ce qu'il en ait passé le quart. L'opération doit se pratiquer dans une cornue tubulée à laquelle on adapte une allonge qui communique avec un ballon, lequel est muni d'un tube recourbé à angle droit et plongeant de quelques lignes dans de l'eau. Toutes les jointures de l'appareil doivent être soigneusement lutées avec un lut de farine de lin et de colle, recouvert de bandes de toiles enduites de chaux vive et de blanc d'œuf. Si le produit de la distillation est coloré, il faut y délayer huit grammes de carbonate de chaux, redistiller de nouveau afin d'obtenir les deux tiers seulement de la première quantité. Voici la théorie de cette opération selon Berzélius : « Le mercure se combine avec le principe colorant du bleu de Prusse et se dissout dans l'eau, laissant de l'oxide ferrique pour résidu. La limaille de fer dégage de l'hydrogène en passant à l'état d'oxide ferreux; cet hydrogène détruit la combinaison mercurielle, et le mercure se précipite sous forme métallique. L'acide sulfurique se combine avec l'oxide ferreux produit, enfin l'acide cyanhydrique mis à nu passe à la distillation avec l'eau. » M. Chevallier, dans son *Dictionnaire des drogues*, admet la formation d'un sulfate de mercure

et d'un sulfate de fer : « L'acide sulfurique se porte sur le mercure et sur le fer ; il oxide les métaux et se combine avec eux ; l'acide cyanhydrique, chassé de sa combinaison, est mis à nu ; il reste en grande partie en solution dans la liqueur. »

On conserve l'acide dans des flacons bouchés à l'émeri et recouverts d'un papier noir. Ces flacons doivent être déposés dans une cave ou tout autre lieu obscur et frais.

Selon les expériences de M. Robiquet, l'acide cyanhydrique obtenu par ce procédé varie souvent par sa pureté et son degré de force : le praticien dès-lors ne saurait l'employer avec confiance ; aussi devrait-il être entièrement banni de l'emploi médical.

Deuxième procédé. Le deuxième procédé, qui est dû à M. Gay-Lussac, consiste à traiter le bi-cyanure de mercure par l'acide chlorhydrique liquide et fumant (1). Il faut bien se garder d'employer un excès d'acide chlorhydrique ; car cet excès, en contact avec l'eau et l'acide cyanhydrique à mesure qu'il se forme, donne naissance à de l'acide formique, à de l'hydrochlorate d'ammoniaque, qui, entrant en combinaison avec le bi-chlorure mercuriel, produit le sel double connu autrefois sous le nom de sel alembroth, et l'on n'obtient alors qu'une très petite quantité d'acide cyanhydrique, ainsi que l'a prouvé M. Pelouze, et comme nous le démontrerons bientôt d'après lui quand nous traiterons de l'action des acides sur l'acide cyanhydrique.

L'appareil consiste en une cornue tubulée qu'on place sur un fourneau, et à laquelle on adapte un long tube courbé à angle droit à l'une de ses extrémités, par laquelle il plonge dans un petit flacon entouré de glace. Ce tube doit contenir des fragments de marbre et de chlorure de calcium, et doit être également entouré de glace dans toute sa longueur. L'appareil ainsi monté et soigneusement luté, on introduit le cyanure de mercure en poudre par la tubulure de la cornue, puis l'on adapte à cette tubulure un tube à trois branches pour verser l'acide chlorhydrique par petites portions et de manière que la cornue soit chaude avant que la totalité y soit introduite ; on entretient le feu pendant tout le cours de l'opération. L'acide et le cyanure se décomposent réciproquement ; il en résulte du bi-chlorure qui se dissout en partie, et de l'acide cyanhydrique qui se vaporise au fur et à mesure qu'il se forme, et vient se condenser dans le tube. Lorsque la quantité de liquide est très sensible on suspend l'opération pour purifier le produit. Cette purification se fait en enlevant la glace qui entoure le tube, et en le chauffant dou-

(1) On peut également employer le cyanure de potassium et l'acide chlorhydrique, ou bien le bi-cyanure de mercure et l'acide sulfhydrique.

cement. L'acide chlorhydrique passe sur le chlorure de calcium et sur le marbre. Le marbre s'empare des portions d'acide chlorhydrique qu'il a pu entraîner, le chlorure de calcium retient l'eau à laquelle il était uni, et par ce double moyen l'acide cyanhydrique arrive dans le récipient pur et anhydre.

Troisième procédé. Le troisième procédé, qui est dû à Vauquelin, donne un acide qui est constamment au même degré de concentration. Pour l'exécuter on prend une partie de cyanure de mercure, on la fait dissoudre dans huit parties d'eau distillée, et on fait passer dans cette solution un courant de gaz acide sulfhydrique jusqu'à ce qu'il y en ait un excès. Par cette opération le cyanure est décomposé, et le mercure est converti en sulfure; l'hydrogène s'unit au cyanogène, donne lieu à l'acide cyanhydrique qui reste en solution dans le liquide, mêlé de l'hydrogène sulfuré; on filtre pour séparer le sulfure du mercure qui étant insoluble s'est précipité sous forme de flocons; on sépare ensuite l'excès d'acide sulfhydrique par du carbonate de plomb bien divisé et bien pur; on agite: l'acide sulfhydrique décompose le sel, s'unit au plomb, forme un sulfure insoluble; l'acide carbonique se dégage, et l'acide cyanhydrique reste en dissolution. On filtre la liqueur et on la renferme dans des vases hermétiquement bouchés et recouverts de papier noir pour la conserver à la manière ordinaire.

M. Caillot a modifié ce procédé dans le but d'obtenir un acide susceptible de se conserver long-temps. Sa modification consiste à n'employer que quatre onces d'eau au lieu de huit, et à remplacer celle qui manque par quatre parties d'alcool à 40° quand l'acide est préparé.

Quatrième procédé. Enfin M. Geà Pessina a fait connaître un quatrième procédé, qui consiste à décomposer le cyanhydrate ferruré de potasse par l'acide sulfurique, à laisser d'abord réagir le sel et l'acide pendant douze heures en entourant la cornue de glace, qu'on renouvelle à mesure qu'elle se fond; à distiller au bout de ce temps, et à continuer la distillation de manière à retirer la plus grande partie du liquide; à arrêter alors le feu, à laisser refroidir l'appareil et à recueillir ensuite l'acide. Les proportions sont: cyanhydrate ferruré de potasse 18 parties; acide sulfurique à 66°, 9 parties; eau 12 parties.

M. Schutz, pharmacien à Saint-Goar, prétend qu'il a conservé pendant trois ans de l'acide cyanhydrique rectifié sur du sulfate de zinc. Si le fait est exact, pourquoi n'emploierait-on pas son procédé? Quel que soit du reste celui qu'on a mis en usage, il faut toujours avoir le soin de renfermer, ainsi que nous l'avons déjà dit, l'acide cyanhydrique dans des vases noircis et déposés dans un lieu frais.

La préparation de cet acide présentant plus ou moins de danger, soit parceque les appareils peuvent être mal lutés, soit parcequ'il

peut y avoir rupture, nous pensons qu'il serait prudent de placer dans le laboratoire et près du fourneau un vase contenant du mélange chlorifère pour neutraliser la vapeur cyanhydrique au fur et à mesure qu'elle se répandrait dans l'air. Ce moyen a été mis en usage avec succès par M. Siméon, et c'est même ce qui lui a fait naître l'idée, comme nous le verrons plus tard, d'employer le chlore comme antidote de l'acide hydrocyanique.

Tous les procédés que nous venons de décrire sont assez longs et assez compliqués pour qu'un grand nombre de pharmaciens se dispensent de préparer eux-mêmes l'acide cyanhydrique dont ils peuvent avoir besoin ; aussi cette préparation est-elle devenue en quelque sorte le domaine exclusif des fabricants de produits chimiques. Pour obvier à cet inconvénient et mettre les pharmaciens à même de le faire facilement, à bon marché et de force toujours égale, M. Thomas Clarck a publié un procédé qui réunirait tous les avantages, si l'acide qui en est le produit ne retenait pas en solution un cinquième de grain de tartrate acide de potasse. Comme réactif, il est évident que ce degré d'impureté doit en faire proscrire l'usage ; mais comme agent thérapeutique, le praticien doit y porter peu d'attention, car la première condition dans ce cas est d'avoir un médicament de force constamment égale, et la formule que nous allons décrire est adaptée à la quantité donnée par Vauquelin, c'est à dire une once d'eau pour l'acide prussique qu'on obtient d'un gros de cyanure de mercure. Cette force est celle qui est la plus usitée, et elle a été adoptée dans la dernière édition de la *Pharmacopée* de Dublin. La solution de M. Magendie en contient quatre fois davantage.

Ce médicament est tellement énergique que toute autre formule que celle du Codex devrait être rigoureusement défendue, puisqu'il varie d'intensité selon le mode de préparation qu'on a mis en usage. Par ce moyen on éviterait des malheurs qui peuvent se reproduire d'un instant à l'autre, et le funeste événement arrivé à Bicêtre en juin 1828 n'est-il pas plus que suffisant pour légitimer une semblable mesure de la part de l'autorité ?

Le procédé de M. Clarck se pratique de la manière suivante :

Acide tartrique	72 grains
Cyanure de potassium	32 grains
Eau distillée	1 once.

Faites dissoudre l'acide tartrique dans l'eau distillée dans une fiole qui doit être suffisamment grande et pourvue d'un bouchon ; alors mettez-y le cyanure de potassium, et bouchez immédiatement en maintenant le bouchon avec le doigt ; agitez et tenez la fiole dans l'eau fraîche pour réprimer la chaleur produite dans l'opération. Lorsque l'action a cessé, mettez la fiole dans un endroit sombre et

frais pendant douze heures, de manière que la crème de tartre formée puisse se précipiter; décantez la liqueur, et conservez-la à la manière accoutumée.

De la réaction de 72 grains d'acide tartrique et de 32 grains de cyanure de potassium il résulte 91 grains de crème de tartre, et 13 grains d'acide hydrocyanique; mais une once d'eau ne dissout pas plus de 3 grains de crème de tartre, c'est pourquoi toute celle qui est formée à l'exception de 5 grains, c'est à dire 86 grains, se précipitera, et l'eau retiendra en solution, outre ces 5 grains, 13 grains d'acide cyanhydrique.

Cette solution formera environ vingt-six doses d'acide médical, par conséquent chaque dose contiendra seulement un cinquième de grain de crème de tartre.

COMPOSITION. — L'acide cyanhydrique est formé en poids de 44,69 de carbone, 51,66 d'azote, et 3,65 d'hydrogène sur 100. Il a pour formule atomique $C^1 A_2^2 H^2$.

Pour déterminer sa nature et la proportion de ses principes constituants, on en fait passer d'une part une certaine quantité en vapeur dans un tube incandescent contenant de la limaille de fer, et d'une autre part une égale quantité dans un autre tube incandescent aussi, et qui contient du bi-oxyde de cuivre. Dans l'un et l'autre cas tout l'acide se décompose: dans le premier l'on obtient un dépôt de charbon et parties égales d'azote et d'hydrogène en volume; dans le second, de l'eau, du gaz carbonique et du gaz azote dans le rapport de 2 à 1.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — A la température ordinaire l'acide cyanhydrique est liquide, transparent et incolore quand il est pur; à $+ 7^\circ$ sa densité est de 0,70583, et celle de sa vapeur de 0,9476. Il rougit faiblement le papier de tournesol. Son odeur est très forte; il donne lieu à des étourdissements et à des maux de tête subits quand on le respire. En répandant une petite quantité dans l'air il présente la même odeur que les amandes amères.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES. — Il est très volatil et entre en ébullition à $26,5$ à la pression ordinaire de l'atmosphère, et à 10° il soutient une colonne de mercure de 0,38. Il se congèle à -15° , et quand on en verse quelques gouttes sur du papier la portion qui se vaporise produit assez de froid pour congeler celle qui reste. En entourant le vase qui le contient d'un mélange de deux parties et demie de glace et d'une de sel marin il cristallise en fils longs, flexibles et élastiques.

Lorsqu'on fait passer l'acide cyanhydrique en vapeur à travers un tube de porcelaine incandescent il se décompose en partie, et donne lieu à un léger dépôt de charbon, à du gaz hydrogène, du gaz azote et du cyanogène mêlés à beaucoup d'acide.

Décomposé par la pile électrique, l'hydrogène se porte au fil négatif et le cyanogène au fil positif.

La lumière l'altère très rapidement; il commence par prendre une couleur d'un brun rougeâtre qui se fonce de plus en plus, puis il se convertit en une masse noire qui exhale une odeur très vive de gaz ammoniac. M. Boulay qui a fait l'analyse de cette masse a vu qu'elle était formée de cyanhydrate d'ammoniaque et d'un composé de carbone d'azote et d'hydrogène; mais dans un autre rapport, car cette matière a pour formule $C^5 A^2 H$. M. Boulay lui a donné le nom d'acide azulmique.

Il résulte de ces faits que pour conserver l'acide cyanhydrique il faut le soustraire complètement à l'action de la lumière; par ce moyen il peut jouir de toutes ses propriétés pendant une longue suite d'années. Cependant il arrive quelquefois qu'il se décompose malgré cette précaution, sans qu'on puisse se rendre raison de l'altération qu'il éprouve et surtout de la différence qu'on remarque dans la manière avec laquelle il se comporte. M. Laalande rapporte, dans le Journal de chimie et de toxicologie du mois de mai 1837, qu'il a gardé pendant huit ans deux flacons de cet acide préparé dans le laboratoire de M. Pelletier, d'après le procédé de M. Gay-Lussac. Chacun de ses vases en contenait 12 grammes; ils étaient bouchés à l'émeri, recouverts d'un papier noir et renfermés dans deux étuis en bois pour les préserver de l'action des rayons lumineux; ils furent déposés dans une cave obscure où ils demeurèrent de 1828 à 1836 inclusivement; examinés à cette dernière époque, l'un d'eux contenait une liqueur légèrement trouble, sans odeur ni saveur; un chien de moyenne taille put en avaler impunément une cuillerée à café. La liqueur renfermée dans l'autre présentait tous les caractères de l'acide cyanhydrique bien conservé, sa limpidité, son odeur, etc. Quatre gouttes suffirent pour donner la mort au même chien en moins d'une minute: l'empoisonnement présentait tous les symptômes auxquels donne lieu l'acide nouvellement préparé.

À l'ouverture du cadavre il fut impossible de reconnaître la moindre trace du poison, et cependant l'auteur de cette note affirme qu'il a mis en usage les procédés conseillés par MM. Chevallier et Lassaigne.

Ces deux faits sont excessivement curieux: d'une part un acide qui se décompose et l'autre qui se conserve, quoique provenant tous deux de la même opération, placés dans le même lieu et au milieu de circonstances complètement identiques; d'autre part, un acide qui donne la mort à la manière accoutumée, et qu'on ne peut reconnaître 24 heures après l'empoisonnement, par des procédés d'analyse qui en décèlent la présence à un dix ou un vingt millième plusieurs jours après la mort. L'auteur de cette note ne se sera-t-il pas abusé sur l'identité des deux acides, ou bien l'un des vases ne contenait-il pas quelques

corps étrangers ? enfin dans ses recherches n'aura-t-il pas omis quelques-unes des précautions auxquelles est attaché le succès de l'opération ?

Selon M. Gay-Lussac la décomposition de l'acide cyanhydrique a lieu quelquefois au bout d'une heure. Souvent il arrive cependant qu'il peut se conserver pendant quinze jours sans offrir la moindre trace d'altération. M. le docteur Damiron a fait connaître un fait qui prouve que cet acide peut quelquefois, sans qu'on puisse se rendre compte de cette différence, se garder pendant un temps beaucoup plus long. Un pharmacien, qu'il ne nomme pas, avait dans un flacon bouché à l'émeri de l'acide prussique préparé depuis environ trois mois ; pensant qu'il était décomposé, et voulant faire nettoyer le vase, il le déboucha, le sentit et fut renversé sur-le-champ. Il demeura pendant une demi-heure sans donner le moindre signe de vie. Au bout de ce temps il commença à respirer, sans pour cela reprendre l'usage de ses sens. L'emploi des stimulants le guérit ; mais sa convalescence fut longue. Ce fait ne ressemble en rien à celui signalé par M. Lalande, car il n'y a pas ici comparaison entre deux préparations semblables.

La vapeur d'acide cyanhydrique unie au gaz oxygène constitue un mélange qui détonne sous l'influence de la chaleur rouge ou de l'étincelle électrique. Si à l'état gazeux on le met en contact dans l'air avec un corps en ignition il prend immédiatement feu.

L'hydrogène, le bore, le silicium, le phosphore, l'iode, l'azote, ne lui font éprouver aucune altération soit à froid, soit à chaud, et du phosphore qu'on fait chauffer dans du gaz acide cyanhydrique se sublime sans subir aucun changement.

Le chlore le décompose facilement, même à la température ordinaire ; il s'empare de son hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique, et s'il est en excès il donne lieu en même temps à du chlorure de cyanogène.

L'action du brome n'a point encore été essayée, mais il est probable qu'elle serait analogue à celle du chlore, et qu'on obtiendrait de l'acide bromhydrique et du bromure de cyanogène, à en juger par l'analogie que présentent entre eux ces deux corps.

Le soufre à la température ordinaire est sans action sur l'acide cyanhydrique ; mais quand on fait rencontrer ces deux corps à l'état de vapeur ils donnent lieu à un composé solide, formé de cyanogène et d'acide sulphydrique, de couleur jaunâtre, avec des traces de texture cristalline, qui se dissout facilement dans l'eau, ne précipite pas les sels de plomb, mais forme avec les bases des sels peu étudiés jusqu'à présent.

L'acide cyanhydrique se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool.

Il se transforme en acide formique et en ammoniaque sous l'influence de l'eau et de l'acide chlorhydrique, d'après les expériences de M. Pelouze. M. Thénard pense que l'acide chlorhydrique n'est pas le seul qui soit capable d'opérer cette transformation, et qu'elle aurait également lieu au moyen de tous les acides puissants.

Ayant mis en contact parties égales d'acide cyanhydrique de M. Gay-Lussac et d'acide chlorhydrique fumant, M. Pelouze a remarqué qu'au bout de quatre à cinq minutes la liqueur s'est prise en une masse cristalline, en donnant lieu à un léger dégagement de chaleur très sensible. Cette masse soumise à la distillation s'est volatilisée sans résidu, et a donné successivement les acides cyanhydrique, chlorhydrique, formique, enfin du chlorhydrate d'ammoniaque. Ces phénomènes ont permis à l'auteur de se rendre compte des grandes variations qu'on remarque souvent dans les quantités d'acide cyanhydrique obtenues avec le même poids de cyanure de mercure. Une proportion de cyanure de mercure traitée par une proportion d'acide chlorhydrique, dont la force avait été déterminée par saturation, lui a donné une proportion d'acide prussique, une proportion de perchlorure de mercure et point d'acide formique, ni de sel ammoniacal ; mais quand il a employé un excès d'acide chlorhydrique, cet excès a donné naissance à de l'acide formique et à de l'hydrochlorate d'ammoniaque. L'hydrochlorate d'ammoniaque en se combinant avec le bi-chlorure de mercure a formé du sel alembroth, et la quantité d'acide cyanhydrique a été beaucoup plus faible que dans le cas précédent.

L'acide cyanhydrique est susceptible de donner lieu par son action sur quelques métaux à des phénomènes fort importants. Quand on chauffe du potassium dans un excès de vapeur de cet acide le potassium l'absorbe, et laisse une quantité d'hydrogène égale à la moitié du volume de l'acide : l'acide hydrocyanique se décompose dans cette opération, et le potassium se combine avec le cyanogène, tandis que tout l'hydrogène est mis à nu. Si l'on verse ensuite de l'eau sur le cyanure de potassium qui résulte de cette action, celui-ci se dissout ; par conséquent le potassium agit sur l'acide cyanhydrique comme sur les autres hydracides, puisqu'il en dégage la moitié de son volume de gaz hydrogène. Cette action prouve d'une manière évidente que le cyanogène joue par rapport aux métaux le même rôle que le chlore, le brome, l'iode, etc., et que les cyanures sont complètement analogues aux chlorures, bromures, iodures, etc. ; ainsi s'il était possible de mettre en doute que l'acide cyanhydrique est un véritable hydracide, l'action du potassium sur lui suffirait pour lever toute espèce d'incertitude à ce sujet.

Vauquelin a démontré que lorsqu'on met en contact, à la température ordinaire, de l'acide cyanhydrique avec du fer sec et bien dé-

capé, ces deux corps sont sans action l'un sur l'autre, mais qu'en ajoutant de l'eau, celle-ci est décomposée; qu'il se forme du bleu de Prusse et qu'il se dégage de l'hydrogène. L'expérience doit se faire sous une petite cloche ou sous une éprouvette pleine de mercure.

Les oxides métalliques se comportent avec l'acide cyanhydrique de diverses manières. A une haute température la baryte et la potasse caustique le décomposent. Si on le fait passer sur ces oxides, au rouge obscur, le cyanogène est absorbé; il se forme un oxicyanure, et l'hydrogène devient libre. Les oxides faciles à décomposer sont au contraire réduits par l'acide cyanhydrique à la chaleur rouge, et leurs métaux s'unissent au carbone avec formation d'eau, de gaz acide carbonique et de gaz azote, quelquefois aussi de bi-oxide d'azote. Les oxides de mercure et d'argent se comportent comme avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, c'est à dire qu'ils forment de l'eau et un cyanure. La réaction s'opère très promptement, et l'opération demande à être conduite avec beaucoup de ménagement. Il faut introduire la vapeur cyanhydrique dans une cloche courbe remplie de mercure et porter l'oxide dans la partie courbe de cette cloche. Si l'opération se fait à chaud, il faut affaiblir l'acide en l'unissant à de l'eau, du gaz hydrogène ou du gaz azote; sans cette précaution la température au moment de la décomposition réciproque des deux corps s'élèverait si rapidement que le cyanogène deviendrait gazeux et briserait l'appareil. Quand on met l'acide cyanhydrique en contact avec des solutions alcalines et que celles-ci sont en grand excès, il est complètement neutralisé.

Il décompose les sels de protoxide de mercure, en sépare l'acide, réduit l'oxide et donne naissance à du mercure libre et à du bi-cyanure mercuriel; il précipite l'azotate d'argent en blanc; il trouble les dissolutions des sulfures; il est sans action sur la plupart des autres combinaisons salines.

Après cet exposé rapide des propriétés chimiques de l'acide cyanhydrique, il nous reste à l'examiner sous le rapport toxicologique, et, pour rendre cette partie de son histoire aussi complète que le permet le cadre étroit que nous nous sommes tracé, nous ferons connaître 1° son action sur les êtres organisés vivants; 2° les moyens proposés pour combattre cette action; 3° les procédés mis en usage pour le reconnaître dans un cas d'empoisonnement.

Quoiqu'à la rigueur nous puissions borner notre tâche à considérer cet acide comme agent chimique et à indiquer les moyens à l'aide desquels on peut constater sa présence, nous croyons utile de signaler d'une manière succincte, au moins, la plupart des faits qui se rattachent à l'action qu'il exerce sur l'homme et les animaux, ainsi que les substances qui ont été proposées comme antidote. Les symptômes auxquels les différents poisons donnent lieu sont d'un grand secours

pour mettre sur la trace de leur découverte; de plus, si l'on doit attendre quelque succès d'un contre-poison, ce n'est qu'autant qu'il sera administré d'une manière assez prompte pour que les organes ne soient pas encore trop profondément altérés. Sous ces différents rapports, le pharmacien trouvera donc peut-être, plus souvent encore que le médecin, l'occasion d'être utile à l'humanité. Gardien obligé de son officine, s'il a constamment le remède sous la main ne faut-il pas qu'il soit à même de pouvoir satisfaire à toutes les exigences de l'impérieuse nécessité?

Action sur les Êtres vivants.

L'acide cyanhydrique est doué d'une effroyable énergie, et les expériences de MM. Coullon, Emmert, Itsner, Robert, Gazan, Callics, Magendie, Orfila, prouvent que, lorsqu'il est pur, c'est le poison le plus actif et le plus promptement mortel.

Qu'avec l'extrémité d'un tube on transporte une goutte de cet acide sur la langue d'un chien vigoureux, l'animal fera deux ou trois inspirations précipitées et tombera raide mort; appliqué sur l'œil les effets seront les mêmes; enfin une goutte étendue de quatre gouttes d'alcool, injectées dans la veine jugulaire, le frapperont comme la foudre. En Angleterre on a tiré parti de cette action énergique pour abattre les animaux, et l'expérience a démontré que leur chair ne contractait aucune propriété nuisible.

L'acide cyanhydrique médical est moins énergique que celui qui est pur, mais il agit avec autant d'intensité quand il est employé à une dose beaucoup plus forte; à cette différence près leur mode d'action est identique.

La promptitude avec laquelle il agit sur les animaux est en raison directe de la rapidité de leur circulation: sur ceux à sang chaud, il détruit la sensibilité et la contractilité volontaire des muscles. Plusieurs parties du corps, surtout le cerveau, la moelle épinière, le sang, le cœur exhalent souvent une odeur d'amandes amères, et les cadavres des animaux que l'acide cyanhydrique a fait périr se putréfient moins promptement que dans les cas ordinaires.

Il tue les oiseaux bien plus promptement que les mammifères.

Chez les reptiles et les poissons il ne détermine point de convulsions; les membres thoraciques perdent les premiers leurs mouvements, et la vie s'éteint lentement et par degrés.

Il agit moins énergiquement sur les mollusques et sur les vers que sur les autres animaux; son action est plus prompte sur les crustacés que sur les mollusques.

L'acide cyanhydrique détermine chez les batraciens des phéno-

mènes convulsifs analogues à ceux qu'il produit sur les animaux à sang chaud.

Les insectes aquatiques en sont lentement atteints et à la manière des animaux à sang froid. Les insectes aériens se rapprochent davantage des animaux à sang chaud par la manière prompte avec laquelle il les saisit et surtout par l'agitation, la raideur et le tremblement qu'il détermine chez eux.

Enfin les végétaux eux-mêmes ne sont pas à l'abri de l'action délétère de l'acide cyanhydrique, et ceux mêmes dont les organes ont le pouvoir de lui donner naissance meurent quand ils en sont atteints. Son effet est cependant moins rapide que sur les animaux, et la plante qu'on expose à son action périt dans l'espace d'un à trois jours seulement.

Les premières expériences de ce genre ont été faites par Rafn en 1776; ensuite par Becker en 1823, Macaire, Wiégmann et Schneider en 1825, Gappert en 1827.

Lorsqu'on plonge les racines des plantes herbacées dans un liquide qui contient cinq pour cent d'acide cyanhydrique pur, leur couleur est altérée en jaunâtre ou en brun; leurs tiges et leurs pétioles se resserrent et tombent; leurs vaisseaux spiraux deviennent bruns, la mort a lieu le troisième jour au plus tard. Le même effet a lieu chez les plantes ligneuses; les graminées meurent aussi, mais leurs parties ne tombent pas. Les plantes lacteuses sont tuées à peu près dans le même temps, et dans les parties où l'acide a pénétré le lait cesse immédiatement de couler des cellules qui le renferment; il empêche la germination d'avoir lieu. L'absorption et l'action du poison sont accélérées par la lumière et la chaleur. Les réactifs décèlent la présence de l'acide cyanhydrique dans les plantes qu'il a tuées.

Lorsqu'on le place extérieurement sur les feuilles il produit peu ou point d'effet, en raison de la rapidité avec laquelle il s'évapore. Sa vapeur tue très promptement tous les végétaux qui y sont exposés. La couleur des feuilles est la plupart du temps changée par cette vapeur; mais souvent aussi elle demeure intacte. Les couleurs bleues, violettes, couleur de chair deviennent en général blanches. Il arrête le mouvement des étamines, des stigmates, du sommeil des feuilles; il ralentit celui de la sensitive et empêche que les excitations ne puissent le déterminer.

M. Gœppert a reconnu dans les plantes tuées par l'acide cyanhydrique que les vaisseaux spiraux le conduisent sans en être affectés, mais qu'il enlève aux cellules du tissu cellulaire leur turgescence vitale, qu'il les affaisse et les épuise.

Symptômes de l'empoisonnement.

Indépendamment des effets que nous avons signalés plus haut chez

les mammifères et qui sont communs à l'homme, on remarque chez celui-ci des douleurs épigastriques, des convulsions, le vomissement, quelquefois la salivation. L'invasion de ces symptômes est soudaine et la marche de la maladie très rapide.

Antidote.

Il n'existe point de véritable antidote de l'acide cyanhydrique dans la stricte acception du mot; en effet on ne connaît point de substance pouvant être avalée à forte dose qui puisse sans danger neutraliser les funestes effets de ce violent poison; mais on peut agir avec succès contre la maladie qu'il produit, lors même que l'empoisonnement serait assez intense pour faire périr l'individu au bout de quinze à dix-huit minutes. M. Orfila, dans un mémoire qu'il a publié en 1829, a démontré que l'infusion et la décoction du café très concentrées, l'essence de térébenthine, qui ont tour à tour été préconisées par un grand nombre de médecins, étaient des moyens tout à fait insuffisants. L'ammoniaque tant vantée, comme contre-poison de l'acide cyanhydrique, n'exerce encore, selon M. Orfila, d'influence avantageuse qu'autant qu'on la fait respirer; elle agit alors comme stimulant le système nerveux, son effet est purement médical et nullement chimique. M. Herbst a fait de nombreuses expériences sur l'emploi de l'ammoniaque à l'intérieur, qui ont pleinement confirmé ce qu'avait avancé M. Orfila sur les insuccès de ce moyen.

Il n'en est pas ainsi du chlore; son emploi a été constamment suivi du succès le plus complet. M. Siméon, pharmacien à l'hôpital Saint-Louis, est le premier qui l'ait mis en usage, et ses expériences ont été répétées par MM. Orfila, Persoz et Nonat avec les mêmes résultats.

Deux gouttes d'acide cyanhydrique de Vauquelin, appliquées sur la conjonctive d'un chat, déterminèrent au bout de quelques secondes tous les symptômes de l'empoisonnement: une minute et demie après, on lui présenta sous le museau une faible dissolution aqueuse de chlore qui ne parut rien produire d'abord; mais deux minutes après l'animal, qui semblait n'avoir pu respirer jusqu'alors, fit une profonde respiration; les battements du cœur devinrent forts et réguliers, il ouvrit la gueule et sortit la langue comme pour se mettre en contact avec la vapeur chlorurée. Pendant trois quarts d'heure environ on lui arrosa le museau avec la même solution: au bout de cinq quarts d'heure il pouvait se tenir sur ses pattes et faire quelques pas; six heures après le commencement de l'expérience il ne lui restait plus qu'un léger tremblement, qui cessa complètement au bout de 2 $\frac{1}{4}$ heures.

Cinq autres expériences, faites à différentes époques sur des chiens, soit par M. Orfila lui-même, soit en sa présence, eurent des résultats

tout aussi avantageux. L'acide avait été tantôt instillé sur la langue, tantôt porté dans l'estomac.

Il restait à constater combien de temps après l'invasion des symptômes ce médicament pouvait être employé avec succès. M. Orfila fit à ce sujet de nouvelles épreuves, et il résulte de ses observations que, dans le cas où la dose d'acide cyanhydrique est assez forte pour tuer les chiens en quinze ou dix-huit minutes, l'eau chlorurée les empêche de périr lors même qu'elle n'est employée que quatre ou cinq minutes après l'empoisonnement.

MM. Persoz et Nonat, voulant mieux préciser encore les effets du chlore contre l'empoisonnement produit par l'acide cyanhydrique, ont administré ce contre-poison à différentes périodes des symptômes : 1° à l'époque du malaise général ; 2° à l'époque du tétanos ; 3° à l'époque où la respiration est interrompue. Ils ont fait leurs expériences sur trois chiens de moyenne taille auxquels ils avaient instillé une goutte d'acide pur sur l'œil.

Dans le premier cas le soulagement fut immédiat, et au bout d'une demi-heure l'animal était aussi vif qu'auparavant ; dans le second cas la marche des symptômes fût arrêtée, mais il ne fut entièrement rétabli qu'au bout d'une heure.

Ces deux chiens soumis à une nouvelle épreuve le lendemain, avec la même dose d'acide et abandonnés à eux-mêmes, périrent en quelques minutes.

Chez le troisième tous les effets du poison étaient déjà produits ; la respiration était suspendue depuis vingt-cinq secondes, l'animal allait succomber ; le chlore l'a rappelé à la vie, et lui a rendu sa force et sa vivacité, mais au bout de quelques heures seulement.

MM. Nonat et Persoz se sont assurés que les chlorures de soude et de chaux administrés dans les mêmes circonstances que le chlore liquide sont impropres à neutraliser les effets de l'acide cyanhydrique. Deux chiens soumis à ce mode de traitement sont morts avec autant de promptitude que s'ils eussent été abandonnés à eux-mêmes.

Enfin, voulant savoir si l'acide cyanhydrique est absorbé et si le chlore le décompose au milieu des tissus vivants, MM. Persoz et Nonat firent tomber une goutte de cet acide sur la veine crurale de deux chiens de forte taille ; les accidents furent presque instantanés. Sur la veine de l'un d'eux ils versèrent quelques gouttes de chlore, et ses effets furent aussi prompts que l'avaient été ceux de l'acide cyanhydrique. Chez l'autre chien, au contraire, où l'administration du chlore n'avait pas eu lieu, la mort fut presque immédiate.

Au bout de quelques heures le premier n'était incommodé que par sa plaie : vainement on lui instilla les mêmes doses d'acide cyanhydrique sur l'œil et sur la veine crurale du côté opposé, il n'éprouva

que de légers mouvements convulsifs et un malaise qui se dissipa promptement. Les auteurs de ces expériences concluent de ce résultat que le chlore administré auparavant, et entraîné dans le torrent de la circulation, a décomposé l'acide cyanhydrique. On a prétendu que cette expérience ne prouvait ni l'absorption de l'acide cyanhydrique, ni sa décomposition par le chlore dans les tissus vivants; que l'action du chlore sur l'acide était locale, et qu'il aurait fallu faire arriver le chlore par une autre voie que celle de l'introduction de l'acide cyanhydrique, et voir quel aurait été le résultat de la rencontre de ces deux substances dans l'économie. Quant à nous, nous ne trouvons rien de sérieux dans cette objection; car si l'on peut dire à MM. Nonat et Persoz: L'acide cyanhydrique que vous avez versé sur la veine a été décomposé sur le lieu même par le chlore, ne peuvent-ils pas répondre: S'il eût été décomposé les symptômes de l'empoisonnement auraient-ils eu lieu? Enfin le chlore versé sur la veine crurale a-t-il eu aussi une action locale sur l'acide cyanhydrique versé sur la veine et sur l'œil du côté opposé?

Quoi qu'il en soit, les effets du chlore demeurent bien constatés, et les lois de l'affinité portent à penser qu'il décompose l'acide cyanhydrique en s'emparant de son hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène. Cependant, comme le chlorure de cyanogène est presque aussi vénéneux que l'acide cyanhydrique lui-même, on ne ferait dans ce cas que substituer un poison à un autre, et dès lors il deviendrait difficile de comprendre comment on peut guérir par ce moyen. Me rappelant le mémoire lu en 1832 à l'Académie des sciences par M. Pelouze, sur la transformation de l'acide cyanhydrique en formiate d'ammoniaque sous l'influence de l'acide chlorhydrique, j'ai pensé qu'on pouvait expliquer autrement l'action du chlore, et la théorie que j'en donne me paraît assez probable; voici en quoi elle consiste: l'affinité du chlore pour l'hydrogène est telle qu'il s'en empare partout où il le trouve: dans notre hypothèse il passerait à l'état d'acide chlorhydrique, soit aux dépens d'une portion de l'acide cyanhydrique, soit aux dépens de l'eau que cet acide contient toujours en plus ou moins grande quantité, soit enfin aux dépens de celle qu'il rencontrerait au sein même de l'économie. Une fois l'acide chlorhydrique formé, il réagirait dans le premier cas sur la portion d'acide cyanhydrique restée intacte, et dans le second sur la totalité de cet acide. De cette réaction il résulterait de l'ammoniaque et de l'acide formique, qui, se combinant immédiatement, donneraient naissance à du formiate d'ammoniaque, corps qui n'est nullement vénéneux, puisque M. Pelouze a pu en avaler un gramme sans être incommodé. Si l'on veut expliquer l'action du chlore en disant qu'à la manière de l'ammoniaque il agit comme stimulant, toute théorie chimique devient

inutile ; mais si l'on partage l'opinion de MM. Nonat et Persoz , je crois que l'explication que je viens de donner est plus près de la vérité que toute autre, si même elle n'en est pas l'expression exacte, puisque nous voyons un corps, le plus énergique des poisons, se transformer en un composé complètement innocent. Vainement dira-t-on, ce qu'on a répété cent fois, que nos organes ne sont pas des vases inertes ; de nombreux exemples prouvent assez que des réactions chimiques ont lieu au sein même de l'économie, et la théorie des contre-poisons repose presque entièrement sur les décompositions réciproques.

Moyens de reconnaître l'acide cyanhydrique.

Occupons-nous maintenant des moyens de reconnaître l'acide cyanhydrique dans un cas d'empoisonnement. On peut démontrer la présence d'un dix-millième et même d'un vingt-millième de cet acide en dissolution dans l'eau distillée ; jusqu'en 1833 on avait cru qu'il était impossible de le reconnaître plus de vingt-quatre heures après la mort ; mais à l'occasion du procès de Ramus , M. Chevallier a prouvé qu'on pouvait encore le retrouver sept jours après son introduction dans l'économie animale. De nombreux travaux ont été entrepris pour faciliter les recherches toxicologiques des chimistes expérimentateurs, et parmi tous ceux qui ont été publiés jusqu'à ce jour aucun ne nous semble avoir approché de plus près le but que le mémoire publié en 1829 par M. Orfila. Prenant ce travail pour guide, nous aurons à examiner : 1° les procédés à l'aide desquels on peut reconnaître l'acide cyanhydrique pur, qu'il soit anhydre ou hydraté ; 2° la présence de cet acide dans les liquides colorés ou incolores, et dans les matières contenues dans l'estomac ou les intestins ; 3° la quantité que chacun de ces corps en contient ; 4° enfin nous y joindrons le cas où, privé de toute espèce de matière, l'expert n'aurait à sa disposition que quelques fragments de l'estomac ou des intestins.

1° Si l'acide cyanhydrique est pur, anhydre ou hydraté, si, par exemple, on a pu, dans un cas d'empoisonnement, se procurer les restes du poison, et si surtout ces restes sont abondants, et que l'acide ne soit mêlé à aucune substance étrangère, il sera toujours facile de le reconnaître par ses propriétés physiques et chimiques ; nous les avons traitées avec assez de développement pour n'y pas revenir ; mais si l'on ne peut se procurer qu'une quantité excessivement petite de cet acide, celle, par exemple, qui peut rester attachée aux parois du vase qui le contenait, il faudra d'abord avoir recours à l'organe de l'odorat : ce poison exhale une odeur qui est analogue à celle des amandes amères, et on peut la sentir dans un liquide qui en contient assez peu pour ne pas être accusé par les réactifs les plus sensibles. Nous ferons observer cependant que ce caractère,

bien qu'il soit important, ne doit être considéré que comme un indice pour mettre sur la trace du poison, et qu'il a besoin d'être confirmé par les autres moyens d'analyse. Ensuite il faudra verser dans le vase une certaine quantité d'eau distillée, et fractionner le liquide pour le soumettre à l'épreuve des différents réactifs. Ceux-ci sont :

Le nitrate d'argent. Il agit sur l'acide cyanhydrique, lors même que les dissolutions sont excessivement étendues, en faisant naître un précipité blanc de cyanure d'argent, caillebotté, lourd, insoluble dans l'eau, insoluble ou excessivement peu soluble dans l'acide azotique à la température ordinaire, facilement soluble dans cet acide bouillant et dans l'ammoniaque, ayant fort peu de tendance à se colorer en violet; décomposable par la chaleur avec le contact de l'air, de manière à fournir de l'argent métallique et une partie du cyanogène qui entre dans sa composition; le cyanogène gazeux est trop facile à reconnaître pour qu'on puisse confondre le cyanure d'argent avec tout autre corps. D'ailleurs en faisant dissoudre ce cyanure d'argent dans de l'acide azotique bouillant, il sera décomposé, ainsi qu'une partie de l'eau de l'acide; il se formera de l'acide cyanhydrique qui se dégagera, et de l'oxide d'argent qui, se combinant avec l'acide azotique, donnera naissance à de l'azotate d'argent, qui restera en solution dans la liqueur; et comme celle-ci ne contiendra que ce sel, on pourra le reconnaître en la traitant par l'acide chlorhydrique. D'une autre part, l'acide cyanhydrique formé qui se dégage sera facile à reconnaître, non seulement par son odeur, mais encore en exposant à sa vapeur un papier imprégné de sulfate de fer trempé dans une solution de potasse : ce papier prend une couleur bleue. On voit d'après cela combien il est facile de distinguer d'une manière certaine la plus petite quantité de cyanure d'argent.

Le deuto-sulfate de cuivre. M. Lassaigne a indiqué le deuto-sulfate de cuivre, aidé d'un peu de potasse, pour déceler les traces d'acide cyanhydrique, et l'on peut par ce moyen en reconnaître un dix ou un vingt-millième en solution dans une liqueur. Les phénomènes varient suivant que les solutions sont concentrées ou affaiblies. Si dans une solution concentrée d'acide cyanhydrique on verse de la potasse caustique en quantité suffisante pour saturer tout l'acide, et qu'on y mêle une solution de deuto-sulfate de cuivre, on obtient un précipité *vert foncé*; ce précipité eût été *vert pomme* seulement si toute la quantité d'acide n'eût pas été saturée par la potasse. En versant une certaine quantité d'acide chlorhydrique sur ce précipité, qui est un composé de cyanure de cuivre et d'un excès de deutoxide de cuivre, l'acide dissout tout le deutoxide, et laisse le cyanure, qui est d'un *jaune verdâtre* quand il est humide, et *vert pré* lorsqu'il a été desséché à l'air; enfin en versant une plus grande quantité d'acide

chlorhydrique sur le précipité jaune verdâtre, on le décompose et on le transforme en protochlorure de cuivre blanc insoluble dans l'eau, et soluble dans l'acide chlorhydrique. Si, au lieu d'agir sur des solutions concentrées, on agit sur des liqueurs très étendues d'eau, après avoir saturé l'acide cyanhydrique par la potasse comme dans le cas précédent; si on verse dans la liqueur une dissolution de deuto-sulfate de cuivre, et que l'on y ajoute assez d'acide chlorhydrique pour redissoudre l'excès d'oxide de cuivre précipité par la potasse, cette liqueur prend un aspect laiteux plus ou moins intense : elle redevient transparente au bout de quelques heures, quand on l'étend dans une grande quantité d'eau.

Le sulfate de fer a été conseillé aussi pour démontrer la présence de l'acide cyanhydrique; ce se est moins sensible que les deux autres réactifs que nous venons d'indiquer, mais il n'offre pas l'inconvénient du deuto-sulfate de cuivre, qui fournit un précipité blanchâtre que l'on peut confondre avec une foule d'autres. Le persulfate de fer donne avec l'acide cyanhydrique, auquel on ajoute un peu de potasse, un précipité bleu (bleu de Prusse); quelquefois le précipité bleu paraît sur-le-champ; mais le plus ordinairement la potasse ayant été employée en excès, une portion d'oxide de fer s'est précipitée en même temps que le bleu de Prusse, et la couleur du précipité, au lieu d'être bleue, est verdâtre ou brune rougeâtre, suivant que le fer est plus ou moins oxidé; il suffit alors de dissoudre l'oxide de fer précipité, à l'aide de quelques gouttes d'acide sulfurique, pour faire paraître la couleur du bleu de Prusse. La manifestation de cette couleur, réunie à l'odeur d'amandes amères constitue, d'après M. Orfila, les caractères les plus tranchés de l'acide cyanhydrique. Il est inutile d'ajouter cependant qu'on doit s'en rapporter à ces deux caractères seulement, dans le cas unique où l'on ne peut agir que sur des quantités excessivement minimes; mais toutes les fois que les circonstances le permettront, il est rigoureusement obligatoire d'employer la série des moyens reconnus bons, afin de prononcer avec certitude et conscience : ainsi toutes les fois qu'on pourra obtenir par l'emploi du nitrate d'argent une certaine quantité de cyanure il faudra se servir de ce réactif. Le cyanure obtenu sera partagé en deux parties; l'une traitée par la chaleur, pour obtenir du cyanogène gazeux, l'autre par l'acide azotique bouillant, afin de le transformer en azotate d'argent et en acide cyanhydrique.

2° L'acide cyanhydrique peut être mêlé à des liqueurs incolores ou colorées, ou à des matières contenues dans l'estomac et dans les intestins, et qui sont plus ou moins consistantes.

Si la liqueur est incolore on agira comme nous venons de le dire; mais si elle est tellement colorée qu'elle fournisse avec le nitrate d'argent ou le persulfate de fer des précipités qui ne permettent pas de

distinguer la couleur blanche du cyanure ou la couleur bleue du prussiate, il faudra mettre une certaine quantité de cette liqueur dans un verre à expérience, y verser une solution de potasse caustique, tremper dans ce verre une petite bande de papier sans colle et la laisser jusqu'à ce qu'elle acquière une couleur jaune rougeâtre, ce qui a lieu ordinairement au bout d'une ou deux minutes. On expose ensuite le papier à l'air, et, quand il est bien sec, on met sur toutes les parties qui ont été imprégnées d'hydrocyanate de potasse quelques gouttes de solution de trito-sulfate de fer; sur-le-champ toutes les parties touchées deviennent d'un *bleu verdâtre*. Ce n'est que dans le cas où la liqueur ne contiendrait qu'une très faible quantité d'acide cyanhydrique que la bandelette de papier demeurerait incolore. Dans ce cas il faudra décolorer la liqueur avec le noir animal purifié, que l'on fera agir à froid. Souvent il arrive que ce moyen est insuffisant, alors il faut chauffer le liquide dans un appareil distillatoire; l'acide et l'eau qui passent à la distillation sont reçus dans un récipient maintenu à une température très-basse, et entouré de glace si c'est possible. Le produit obtenu est alors incolore, et fournit par les procédés indiqués déjà des précipités semblables à ceux que l'on obtient avec l'acide cyanhydrique hydraté et pur. M. Orfila conseille de n'avoir recours à la distillation que lorsque les autres procédés auront échoué. L'acide cyanhydrique est tellement volatil qu'on court les risques d'en perdre une grande partie, et il devient alors impossible d'indiquer la quantité réelle qui était contenue dans un mélange; mais quand une analyse d'indication sera suffisante, c'est le meilleur moyen que l'on puisse employer.

Si l'acide cyanhydrique est mêlé à des matières contenues dans l'estomac ou dans les intestins, on délayera ces matières dans de l'eau distillée on filtrera la liqueur, et celle-ci, débarrassée de tous les corps insolubles qu'elle contenait, sera, selon sa diaphanéité ou sa coloration, traitée comme nous venons de l'indiquer plus haut.

3° Lorsqu'à l'aide des moyens que nous venons d'indiquer on a acquis la certitude qu'une liqueur quelconque contient de l'acide cyanhydrique, il peut être utile de savoir dans quelle proportion cet acide s'y trouve. Pour résoudre ce problème il faut étendre la liqueur avec de l'eau distillée, et y verser un excès d'azotate d'argent; tout l'acide cyanhydrique se combine au métal du nitrate pour former un cyanure, qui se précipite. Si l'on avait la certitude que la liqueur ne contient pas de sels capables de précipiter le nitrate d'argent, on pourrait de suite calculer la quantité d'acide cyanhydrique d'après la quantité du précipité obtenu; mais il est possible que le cyanure soit mêlé à du carbonate, du phosphate et du chlorure d'argent. Alors il faut traiter ce précipité par de l'acide nitrique

pur, étendu de son poids d'eau distillée. L'opération doit se faire à froid; le carbonate et le phosphate d'argent se dissolvent seuls, le chlorure et le cyanure demeurent intacts. Le précipité qui reste n'est donc qu'un mélange de cyanure et de chlorure d'argent; on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, on le fait bien sécher et on le pèse exactement. Pour savoir combien ce précipité renferme de cyanure on le chauffe à l'air dans un petit creuset jusqu'à ce qu'il devienne incandescent et se décompose, ce qui a lieu au bout de quelques minutes: le résidu sera formé de chlorure d'argent qui n'aura pas été décomposé, et de l'argent métallique provenant de la décomposition du cyanure: en le traitant par de l'acide nitrique l'argent sera dissous et le chlorure restera; on le lavera, puis on le séchera, et enfin on le pesera avec des balances très sensibles. La différence de la première pesée sur la seconde indiquera juste la quantité du cyanure d'argent qui se trouvait dans les précipités. Puis, pour servir de contre-épreuve, on pourra verser dans le nitrate d'argent produit une assez grande quantité d'acide cyanhydrique, pour transformer tout l'argent en cyanure. Celui-ci sera lavé, desséché et pesé. Ce dernier moyen est même préférable au calcul basé sur la soustraction du cyanure d'argent du précipité mixte.

On peut encore traiter le mélange de chlorure et de cyanure d'argent par l'acide nitrique très pur, au moyen de l'ébullition prolongée pendant une demi-heure environ. Tout le cyanure se transformera en nitrate, et le chlorure ne sera point attaqué. La proportion de cyanure sera appréciée en saturant l'excès d'acide par la potasse, et en versant dans la liqueur tout l'acide cyanhydrique nécessaire pour transformer l'argent en cyanure, dont on prendra le poids, après l'avoir lavé et bien desséché. Une fois la proportion de cyanure connue, il est facile de calculer celle de l'acide cyanhydrique.

On pouvait faire contre les procédés que nous venons de décrire une objection très sérieuse; M. Orfila l'a prévue et détruite tout à la fois. On pouvait en effet tout aussi bien supposer que le cyanure d'argent, qui se précipite quand on verse du nitrate d'argent dans une liqueur suspecte, provient de la décomposition d'un cyanure ou d'un cyanhydrate, que d'une certaine quantité d'acide cyanhydrique libre; et dans ce cas la formation du cyanure d'argent cesserait d'être une preuve. Pour lever toute incertitude à cet égard, il faut tout simplement distiller le liquide dans un vase clos; l'acide cyanhydrique se volatiliserait et viendrait se condenser dans le récipient; les cyanures et les cyanhydrates resteraient dans la cornue, car, à l'exception du cyanhydrate d'ammoniaque, ils sont tous fixes.

4^e Il arrive quelquefois que les matières contenues dans l'estomac ou dans les intestins n'ont pas été recueillies, et qu'on ne possède pour faire les expériences que ces viscères ou même quelques fragments

seulement. Dans ce cas on les coupe en petits morceaux, on les met avec une petite quantité d'eau dans une cornue de verre tubulée, on distille à une douce chaleur et on reçoit le produit dans un récipient refroidi le plus possible; on agit ensuite sur le liquide comme nous l'avons dit précédemment. Par ce moyen M. Lassaigne a découvert l'acide cyanhydrique dans l'estomac d'un chat qu'il avait empoisonné avec douze gouttes d'acide médical, et dans les intestins d'un autre chat empoisonné avec un lavement. M. Lassaigne a remarqué que c'est toujours dans les viscères où l'acide a été ingéré qu'il a pu en découvrir les vestiges; jamais il ne l'a rencontré dans le cerveau, le cervelet, la moelle épinière, ni dans le cœur, bien que ces organes exhalaient une odeur d'amandes amères des plus prononcée; il a remarqué en outre que les traces d'acide cyanhydrique qui ne sont point attestées immédiatement par l'emploi du persulfate de fer deviennent très sensibles au bout de douze à dix-huit heures, et que celles que le deuto-sulfate de cuivre indique disparaissent bien avant cette époque; que si l'on essaie une même liqueur contenant des traces d'acide cyanhydrique, par ces deux méthodes, le sulfate de cuivre les indique sur-le-champ, tandis qu'avec le persulfate de fer la couleur bleue se manifeste lorsque déjà le phénomène produit par le sulfate de cuivre est passé, du moins c'est ce qui arrive assez souvent. Le trouble laiteux déterminé par le sulfate de cuivre, la potasse et l'acide chlorhydrique se dissipe en quelques heures.

Malgré les savantes recherches qui ont été faites dans ces derniers temps sur l'acide cyanhydrique, il est une question bien importante que l'état actuel de la science ne permet pas de résoudre, c'est de savoir si l'acide que les réactifs décèlent dans l'examen d'un viscère provenant d'un cadavre soupçonné empoisonné est le produit d'une décomposition animale ou bien s'il a été ingéré. En rapportant les différentes observations des auteurs sur la formation de l'acide cyanhydrique au sein de l'économie, nous avons suffisamment fait connaître qu'elle était notre opinion à cet égard; aussi pensons-nous qu'il faut s'abstenir de répondre d'une manière affirmative devant la loi, et se contenter de signaler l'existence du poison sans en indiquer la source. Les secrets de la nature sont couverts d'un voile trop impénétrable pour jamais perdre de vue cette maxime d'un habile chimiste de notre époque : « On est toujours à temps de désapprendre une erreur, on ne peut jamais réparer un témoignage légal entaché d'inexactitude. Le glaive de la loi ne revient pas en arrière comme la conviction du chimiste expérimentateur. » Heureusement la justice a rarement à prononcer sur de pareils empoisonnements, car l'acide cyanhydrique, connu seulement des gens de l'art et d'un usage purement médical, n'est point à la portée du vulgaire.

SYNTHÈSES

DE PHARMACIE ET DE CHIMIE

PRÉSENTÉES ET SOUTENUES A L'ÉCOLE DE PHARMACIE.

SIROP D'ACÉTATE DE MORPHINE.

SYRUPUS CUM ACETATE MORPHICO.

R ^y . Acétate de Morphine (<i>Acetas Morphicus</i>)	0,44
Sirop simple blanc (<i>Syrupus simplex</i>)	1000

Faites dissoudre l'acétate de morphine dans une très petite quantité d'eau, à laquelle vous ajouterez un peu d'acide acétique, et mélangez la dissolution au sirop froid.

On préparera de même, par le simple mélange à froid, le sirop de Sulfate de Morphine (*Sulfas Morphicus*).

Chaque once de ces sirops contient un quart de grain de sel de morphine.

EAU DISTILLÉE DE LAURIER CERISE.

HYDROLATUM FOLIORUM LAURI CERASI.

R ^y . Feuilles récentes de Laurier cerise (<i>Cerasus laurocerasus</i>)	1000
Eau commune (<i>Aqua communis</i>)	2000

Incisez les feuilles, et distillez-les avec l'eau à un feu modéré jusqu'à ce que vous ayez obtenu liqueur distillée. . . . 1000

POMMADE CITRINE.

(*Onguent citrin.*)

POMATUM CUM NITRATE HYDRARGYRICO.

R ^y . Graisse de Porc (<i>Adeps Porcinus</i>)	250
Huile d'Olives (<i>Oleum Olivarum</i>)	250
Mercure (<i>Hydrargyrum</i>)	32
Acide nitrique à 32° (<i>Acidum nitricum</i>)	48

Faites dissoudre le mercure dans l'acide nitrique à l'aide d'une douce chaleur; d'autre part faites liquéfier l'axonge avec l'huile;

quand les corps gras seront à moitié refroidis versez-y la solution mercurielle: agitez pour avoir un mélange intime, et coulez la pommade dans des moules de papier.

SULFATE DE QUININE.

SULFAS QUINICUS.

R. Quinquina calissaya (<i>Cortex cinchonæ flavæ</i>).	1000
Acide chlorhydrique (<i>Acidum chlorhydricum</i>).	64
Eau de rivière (<i>Aqua fluvialis</i>).	12000
Chaux vive (<i>Oxidum calcium</i>).	100

Après avoir réduit le quinquina en poudre grossière faites-le bouillir avec le tiers de la quantité d'acide et d'eau prescrite; tirez la liqueur à clair, et faites subir au résidu deux autres décoctions en employant le reste de l'acide et de l'eau.

Réunissez les décoctions dans un vase étroit, ajoutez-y la chaux délayée dans cinq ou six fois son poids d'eau, de manière à former un lait clair; le mélange doit se faire à chaud, et la chaux doit être ajoutée jusqu'à précipitation complète de la quinine; lavez par décantation le dépôt formé, mettez-le égoutter sur des toiles, comprimez-le fortement et desséchez-le à l'étuve ou sur des plaques chauffées à la vapeur; traitez le ensuite par l'alcool bouillant à 33° Cart. (85 cent.) Cinq ou six traitements semblables sont nécessaires pour déponiller le précipité calcaire de toute la quinine qu'il contient. L'opération doit être faite dans un alambic, afin de perdre le moins possible d'alcool. Réunissez ensuite toutes les liqueurs alcooliques, distillez-les au bain-marie: le résidu de cette distillation sera la quinine brute.

Ainsi obtenue la quinine a l'aspect d'une résine; sa couleur est le brun fauve, plus ou moins foncée, suivant qu'elle retient plus ou moins de matière colorante; en cet état elle sert à faire quelques sels, ou elle est directement employée en médecine: son poids s'élève à 53 environ pour 1000 du quinquina employé.

Pour convertir la quinine en sulfate on la place dans une bassine avec

Eau distillée environ	1000
-----------------------	------

on porte l'eau à l'ébullition, et l'on y ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour dissoudre l'alcali végétal. La dissolution opérée, on y projette

Noir d'os en poudre	30
---------------------	----

après deux minutes d'ébullition on filtre la liqueur; par le refroidissement le sulfate cristallise et se prend en masse.

Si par l'addition de la quantité de noir d'os indiquée l'acide sul-

furique se trouvait entièrement saturé, il faudrait aciduler très légèrement la liqueur avant la filtration; si au contraire le papier de tournesol employé pour l'essai, au lieu de prendre une teinte légèrement vineuse, devenait rouge cerise, il faudrait remettre une nouvelle quantité de noir d'os pour absorber l'excès d'acide.

Le sulfate obtenu de la première cristallisation n'est pas encore au degré de pureté et de blancheur convenables; pour l'y porter il faut séparer les eaux mères et redissoudre le sulfate dans une suffisante quantité d'eau bouillante légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique, ajouter un peu de noir d'os, filtrer et faire cristalliser de nouveau le sel. Il est quelquefois nécessaire de faire subir une troisième cristallisation au sulfate de quinine pour l'avoir d'une blancheur parfaite. Le sulfate de quinine séparé de ses eaux mères doit être desséché entre des feuilles de papier Joseph dans une étuve dont la température ne doit pas dépasser 36 degrés.

Les eaux mères retenant toujours des quantités notables de sulfate de quinine doivent être décomposées par l'ammoniaque, ou le carbonate de soude. La quinine que l'on en obtient, traitée de nouveau par l'acide sulfurique étendu et par du noir d'os, donne encore une cristallisation de sulfate de quinine qu'on réunit à la première. Les eaux mères qui en proviennent peuvent être traitées de la même manière ou être conservées pour être employées dans une opération subséquente. La quantité de sulfate obtenue pour 1000 de quinquina doit être de 29 à 30.

Le sulfate de quinine contient $\frac{7}{4}$ pour cent de quinine; il est blanc, soyeux, très léger; à l'air il s'effleurit et tombe en poussière en perdant une partie de son eau de cristallisation. Il faut le conserver dans des vases bien bouchés et à l'abri de la lumière, qui le colore en jaune. Il demande pour se dissoudre environ $\frac{7}{40}$ parties d'eau froide, et 30 d'eau bouillante; il est entièrement soluble dans l'alcool, et insoluble dans l'éther sulfurique: calciné il ne laisse aucun résidu. Lorsqu'il ne présente pas tous ces caractères, on peut être certain qu'il contient des matières étrangères.

N. B. Les dernières eaux mères du sulfate de quinine contiennent toujours du sulfate de cinchonine qui souvent y cristallise.

CYANURE DE MERCURE.

(*Prussiate de Mercure.*)

CYANURETUM HYDRARGYRICUM.

K_2
Cyanure double de fer hydraté (Bleu de Prusse pur) (*Cyanuretum ferroso-ferricum*). . . .

Deutoxide de mercure (<i>Oxidum hydrargyricum</i>).	300
Eau (<i>Aqua</i>).	4000

Mettez le bleu de Prusse réduit en poudre fine dans une chaudière de fonte de capacité convenable, délayez-le exactement avec l'eau; ajoutez l'oxide de mercure préalablement pulvérisé et lavé à l'eau chaude, faites bouillir le tout, agitez de temps en temps. Si la couleur bleue se maintient après une demi-heure d'ébullition, ajoutez peu à peu de nouvel oxide de mercure jusqu'à ce que le magma prenne la teinte rouge-brun de l'oxide de fer. Jetez alors sur une toile serrée, et quand le dépôt sera suffisamment égoutté, faites-le bouillir de nouveau dans une quantité d'eau à peu près égale à la première; jetez sur la toile, et continuez le lavage en versant successivement sur le précipité de petites quantités d'eau. Réunissez toutes les liqueurs, évaporez-les au bain-marie dans une capsule en porcelaine ou dans une terrine de grès.

Laissez refroidir, recueillez les cristaux dans un entonnoir pour qu'ils s'y égouttent, puis faites-les sécher sur un papier à l'étuve; ils doivent être en longs prismes quadrangulaires d'un blanc mat, complètement décomposables par la chaleur en cyanogène et en mercure.

Les eaux mères seront évaporées pour en retirer successivement tout le cyanure qu'elles peuvent contenir.

N. B. Si l'on n'avait pas de bleu de Prusse pur on pourrait prendre celui du commerce, après l'avoir débarrassé, au moyen de l'acide chlorhydrique, de l'alumine qu'il contient.

AMMONIAQUE LIQUIDE.

(*Alcali volatil.*)

AMMONIA AQUA SOLUTA.

R^x . Hydrochlorate d'ammoniaque (<i>Chlorhydras ammoniæ</i>) en poudre	1000
Chaux éteinte (<i>Hydras calcicus</i>).	1000

Mêlez rapidement et aussi exactement que possible; introduisez promptement le mélange dans une cornue de grès lutée, à laquelle seront adaptés une allonge et un ballon de verre; ce dernier communiquera avec une série de trois flacons de l'appareil de Woulf; le premier contiendra une très petite quantité d'eau, suffisante seulement pour y faire plonger l'extrémité du tube qui amène le gaz. Chacun des deux derniers flacons devra contenir eau distillée 1,500. Les tubes qui y amènent le gaz devront plonger dans le liquide jusqu'à peu de distance du fond.

L'appareil étant parfaitement luté, surtout dans les parties qui doivent être exposées à l'action de la chaleur, chauffez légèrement la cornue pour faciliter le dégagement de l'ammoniaque; élevez ensuite progressivement la température jusqu'à ce qu'il nese dégage plus de gaz. Démontez alors l'appareil. Vous retirerez du deuxième flacon environ 2 k. d'ammoniaque à 22°, qui devra être conservée dans des flacons bouchés à l'émeri. Le dernier flacon donnera de l'ammoniaque faible qu'on pourra employer au lieu d'eau pure dans une opération suivante. Le premier flacon, dont l'eau a servi à laver le gaz, renfermera de l'ammoniaque impure, mais très concentrée; enfin le ballon contiendra aussi une certaine quantité de liquide ammoniacal impur et empyreumatique, qui pourra comme le précédent être employé à la préparation de quelques sels ammoniacaux. Le résidu de l'opération sera un mélange de chlorure et d'oxide de calcium, dont on pourra tirer également parti.

Pendant la condensation du gaz ammoniac dans l'eau il se développe beaucoup de chaleur; il est convenable, afin de prévenir cette élévation de température qui s'oppose à la dissolution du gaz, de rafraîchir les flacons au moyen d'un filet d'eau froide; et comme, par la dissolution du gaz, l'eau augmente beaucoup de volume, il convient encore que les flacons ne soient pas remplis à plus de la moitié de leur capacité au moment où l'on commence l'opération.

Lorsque l'ammoniaque n'a pas été préparée avec l'eau distillée et avec tous les soins que nous indiquons ici, elle peut donner avec les sels de barite un précipité de sulfate de barite, et avec le nitrate d'argent un précipité de chlorure d'argent: ce dernier ne se manifeste toutefois que lorsque l'ammoniaque a été préalablement sur-saturée par de l'acide nitrique pur.

L'ammoniaque pure, au contraire, ne donne de précipité avec aucun de ces réactifs; saturée avec l'acide sulfurique elle doit fournir une dissolution incolore et exempte d'odeur. Il n'est pas nécessaire pour l'usage médical que l'ammoniaque soit chimiquement pure, mais on doit exiger qu'elle marque 22°.

CYANURE DE POTASSIUM.

(*Prussiate de potasse.*)

CYANURETUM POTASSIUM.

R^y. Protocyanure de fer et de potassium (prussiate jaune de potasse) (*Cyanuretum ferroso potassicum*). . . 500
 Filez-le grossièrement, introduisez-le dans un cornue de grès, que vous ne remplirez qu'à moitié. Placez cette cornue dans un très

bon fourneau à réverbère; adaptez-y un tube pour recueillir les gaz.

Chauffez modérément pour chasser d'abord toute l'eau de cristallisation, élevez ensuite la température par degrés jusqu'à déterminer la fusion, qui sera annoncée par un dégagement de gaz. Soutenez la température de manière à rendre ce dégagement régulier et modéré; lorsqu'il aura cessé, augmentez progressivement la chaleur et maintenez-la très élevée pendant un quart d'heure; bouchez ensuite l'extrémité du tube avec un pen de lut, bouchez également toutes les issues du fourneau, et abandonnez le tout jusqu'à complet refroidissement.

Brisez alors la cornue; enlevez d'abord la couche supérieure qui forme une espèce d'émail blanc bien fondu: c'est le cyanure de potassium pur. Détachez-la soigneusement avec une lame de couteau, et enfermez-la promptement dans un flacon bouché à l'émeri. Enlevez ensuite la masse noire et spongieuse qui se trouve à la partie inférieure; enfermez-la également dans des flacons bien bouchés.

Ce cyanure noir est plus difficile à doser que l'autre, parce que la quantité de fer et de charbon qu'il contient n'est pas constante. Sa solution filtrée doit être parfaitement incolore, autrement la calcination n'aurait pas été poussée assez loin.

PROTOCHLORURE DE MERCURE PAR SUBLIMATION.

(*Mercuré doux, calomélas*)

CHLORURETUM HYDRARGYROSUM.

R ^y . Mercure (<i>Hydrargyrum</i>).	300
Acide sulfurique à 66° (<i>Acidum sulfuricum</i>).	360
Sel marin (<i>Chloruretum sodicum</i>).	300

Versez le métal et l'acide dans une chaudière en fonte très propre, faites chauffer pour déterminer la réaction de l'acide sur le mercure; soutenez ensuite la chaleur jusqu'à dessiccation complète de la masse. Laissez refroidir pendant quelque temps, puis ajoutez le sel marin; brassez exactement; et quand le mélange sera bien homogène, introduisez-le dans de grands matras à sublimation que vous remplirez jusqu'aux 2/3 seulement. Nivelez la masse en imprimant de légères secousses aux matras, couvrez-la avec une couche de peu d'épaisseur d'un mélange fait avec 20 parties de sable et 1 de charbon végétal bien calciné. Ces matras ainsi garnis seront recouverts avec de petits pots de faïence qu'on renversera sur les goulots; on les disposera ensuite dans un grand bain de sable en tôle ou en plaques de fonte, placé sous une bonne cheminée et entièrement recouvert par

une sorte de cage garnie latéralement de châssis vitrés dont quelques-uns seront mobiles.

Procédez alors au chauffage, qui doit être conduit très doucement et avec une telle régularité qu'on ne mette jamais un nouveau morceau de bois que le précédent ne soit entièrement réduit en braise et repoussé vers le fond du foyer. Cette opération dans les fabriques en grand dure jusqu'à trois jours et trois nuits consécutivement, et encore ne parvient-on qu'à faire monter tout le mercure doux à la surface. Pour l'obtenir en pain on brise les matras; on sépare dans chacun d'eux la couche de mercure doux; on la pulvérise sur une aire et on la distribue dans des matras de plus petites dimensions, puis on procède à un chauffage moins lent que le précédent, et sur la fin on augmente assez la température pour déterminer un commencement de fusion de la couche extérieure, afin de donner plus de compacité au pain et de pouvoir le détacher facilement du matras.

Le protochlorure de mercure est insoluble dans l'eau, et devient d'un beau noir en le broyant avec les alcalis caustiques. On ne l'emploie à l'intérieur qu'après l'avoir porphyrisé et lavé à plusieurs eaux pour lui enlever une petite quantité de sublimé qu'il contient presque toujours.

ACIDE CYANHYDRIQUE.

(*Acide prussique médicinal.*)

ACIDUM CYANHYDRICUM AQUA DILUTUM.

R^y. Cyanure de mercure (*Cianuretum hydrargyricum*). 64

Acide chlorhydrique (*Acidum chlorhydricum*). 42

Réduisez le cyanure en poudre, et introduisez-le dans une petite cornue de verre tubulée et placée sur un fourneau. Adaptez au col de cette cornue un tube de 0^m, 35 environ de longueur sur 15^{mm} de diamètre. Remplissez la première moitié de ce tube avec des fragments de carbonate de chaux (marbre) et l'autre avec du chlorure de calcium. A ce premier tube, qui doit être disposé sur un support presque horizontalement, ajoutez-en un deuxième d'un plus petit diamètre courbé à angle droit, et plongeant jusqu'aux deux tiers dans un tube gradué, entouré d'un mélange de sel marin et de glace pilée.

L'appareil étant disposé et les jointures bien lutées, versez par la tubulure de la cornue l'acide chlorhydrique; bouchez, laissez réagir à froid pendant quelques instants, puis chauffez graduellement et avec précaution pour que la réaction soit lente et successive. Lorsqu'elle sera terminée il faudra promener à distance un charbon ardent dans toute la longueur du gros tube, afin d'en chasser l'acide cyanhydrique qui pourrait s'y être condensé.

On enlèvera ensuite le tube gradué; on examinera jusqu'à quelle hauteur s'élève le liquide, et l'on y ajoutera six fois autant d'eau distillée en volume. Si on n'avait pas de tube gradué à sa disposition, on pèserait l'acide et on le mélangerait de 8,5 fois son poids d'eau; mais il faut avoir dans ce cas la précaution préalable de tarer à l'avance l'éprouvette vide et munie d'un bon bouchon, afin de ne pas se trouver exposé à la vapeur hydrocyanique pendant la pesée. Cet acide est excessivement délétère. On doit le conserver dans des flacons bouchés à l'émeri et le placer à l'abri de la lumière. On emploie généralement à cet usage des flacons en verre bleu.

NITRATE D'ARGENT CRISTALLISÉ. NITRAS ARGENTI IN CRISTALLOS CONCRETUS.

R^y. Argent fin (*Argentum purum*). 47
Acide nitrique pur à 33° (*Acidum nitricum*). 94

Mettez le tout dans un matras, et chauffez légèrement au bain de sable: l'argent se dissoudra avec un dégagement considérable de gaz nitreux; aussi convient-il de placer le matras dans un courant d'air ou sous une cheminée qui tire bien afin de n'être pas incommodé par le gaz.

Versez la dissolution dans une capsule de porcelaine; par le refroidissement elle laissera déposer des cristaux de nitrate d'argent. Évaporez l'eau mère, décantez, et mettez à cristalliser de nouveau. Tout le nitrate d'argent cristallisé sera ensuite réuni et mis à égoutter sur un entonnoir; on l'arrosera avec une petite quantité d'eau distillée pour le débarrasser de l'acide nitrique adhérent; puis on l'enfermera dans des bocaux en verre lorsqu'il sera suffisamment sec.

Le nitrate d'argent ne contient pas d'eau de cristallisation; il noircit par son exposition à la lumière.

N. B. Si l'on n'avait à sa disposition que de l'argent de monnaie ou de bijoux, et non de l'argent pur comme nous le recommandons, on pourrait encore s'en servir pour obtenir le nitrate cristallisé; mais il faudrait alors, après avoir recueilli le nitrate des premières cristallisations, mettre de côté les dernières eaux mères. Les cristaux déposés devraient être lavés avec un peu d'acide nitrique, puis redissous dans l'eau et mis à cristalliser comme précédemment; ils seraient alors entièrement exempts de cuivre.

On peut réunir ensuite toutes les eaux mères, qui sont plus ou moins colorées en bleu, suivant la proportion de nitrate de cuivre qu'elles renferment; y plonger des lames de cuivre qui en précipitent tout l'argent sous forme de poudre grise; cet argent est parfaitement pur lorsqu'il a été convenablement lavé avec de l'eau.